第28卷 第3期 2016年5月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.3 May 2016

Zn含量对冷镀锌涂料的腐蚀保护机制的影响

刘福春[1] 向 超[2] 赵书彦[1] 杨大宁[3] 韩恩厚[1] 刘常升[2] 符传福[3] 陈林聪[3]

1. 中国科学院金属研究所中国科学院核用材料与安全性评价重点实验室 沈阳 110016;
2. 东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004;
3. 海南电力技术研究院 海口 570100

摘要：制备了不同Zn粉含量的冷镀锌涂层，对不同涂层进行力学性能测试，利用盐雾实验和电化学阻抗谱对涂层的性能进行了表征。结果表明，Zn含量为95.2% (质量分数) 时的涂层耐盐雾性能最佳。涂层的腐蚀产物主要为ZnO和$Zn(OH)_2$。当锌粉含量小于75%时，涂层阻抗值随着时间的延长而减小，涂层的保护作用不足；当锌粉含量大于75%时，涂层阻抗值先减小后增大，Zn作为阳极优先腐蚀，起到牺牲阳极保护阴极的作用。

关键词：电力涂层 变电站 电力设施 腐蚀防护
中图分类号：TG174 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2016)03-0253-06

Role of Zinc Content on Corrosion Performance for Cold Galvanized Coatings

LIU Fuchun[1], XIANG Chao[2], ZHAO Shuyan[1], YANG Daning[3], HAN En-Hou[1], LIU Changsheng[2], FU Chuanfu[3], CHEN Lincong[3]

1. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China
3. Hainan Electric Power Research Institute, Haikou 570100, China;

Abstract: Cold galvanizing coatings were prepared. The coating properties were characterized by salt spray test and electrochemical impedance spectroscopy. Among others, the coating with 95.2% (mass fraction) Zn exhibits the highest corrosion resistance to salt spray, and its corrosion product consists of ZnO and $Zn(OH)_2$. When the Zn content is less than 75%, the impedance of coatings in the solution of 3%(mass fraction) NaCl decreases with the increasing immersion time, and thus the coatings provide inferior protectiveness; when the Zn content is greater than 75%, the impedance of the coating decreases firstly and then increases with the increasing time, which may be ascribed to that the Zn powder in the coating acts as sacrificial anode,which was preferentially corroded in the initial statge.
Key words: power coating, transformer substation, electric power facility, corrosion protection

1 前言

1840年，法国开发出热浸镀锌[1-3]工艺，用以保护钢板。此项工艺技术经过不断改造，至今仍被广泛使用。但从节约能源和保护环境的角度来看，它有着一定的局限性。20世纪30，40年代，澳大利亚和美国的工程技术人员先后研制成功了富锌涂料[4,5]。经过约70 a的发展，富锌涂料变得越来越成熟，已经开发出了很多品种，成功地对轮船、海上采油平台、码头、闸门、贮罐、管道、桥梁等进行了良好的防护。

目前，在我国输电线路中输电杆塔[6,7]大多使用

定稿日期：2015-07-31
基金项目：中国南方电网公司科技项目 (K-HN2013-001) 资助
作者简介：刘福春，男，1966年生，研究员
通信作者：刘福春，E-mail: fcliu@imr.ac.cn，研究方向为纳米复合涂料和防腐蚀涂层
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.193

热浸镀锌钢材料。但是，近年来的使用情况反映，镀锌层防腐蚀实际寿命远远小于设计时的预期寿命，主要原因是与环境污染和全球气候恶化有关。在干燥空气中，锌镀层具有良好的保护性能，但在沿海、潮湿、酸雨环境中，其耐腐蚀性能显著下降[8,9]，为了延长其使用寿命不得不在其表面进行涂料涂装。涂料作为最经济、最简单的防腐蚀形式，仍然是目前电网中最常用的防腐蚀手段。多年来，研究学者一直致力于电力防腐蚀涂料[10-12]的研究。冷镀锌涂料是在有机富锌涂料的基础上发展起来的新型富锌涂料，有独特的阴极保护作用，防腐蚀性能优越，可代替热镀锌，既可以单独涂覆在金属表面，也可以和其他涂料配套使用。

本文研究的目的是通过研究不同Zn含量的冷镀锌涂料的防腐蚀性能，找出最佳的颜料含量，并探讨冷镀锌涂料的防腐蚀机理。

2 实验方法

实验用原材料：单组份丙烯酸涂膜镀锌树脂(固含量为(40±1)%)，醋酸丁酯，消泡剂(德国BYK公司)，球形纳米锌粉，800目球形锌粉，锌粉粒径在1~10 μm。在干膜中Zn的质量分数分别为0%，25%，50%，75%，90%，95.2%和96.2%。

首先将树脂、部分溶剂和消泡剂混合后在实验室用高速分散机1500 r/min下分散10 min，使树脂完全溶解。然后在低速旋转的情况下加入定量的锌粉，在2500 r/min下分散15 min。

盐雾实验和电化学阻抗谱实验用基材为Q235钢，规格分别为75 mm×150 mm×3 mm和50 mm×50 mm×3 mm，力学性能测试用马口铁样板，规格为50 mm×120 mm×0.8 mm。钢板首先经过喷砂处理，然后分别喷涂Zn含量为0%，25%，50%，75%，90%，95.2%和96.2%的冷镀锌涂料，在净化室常温干燥7 d，测定涂层的干膜厚度，使其达到(80±10) μm；马口铁样板用400#砂纸打磨，丙酮除油，无水乙醇除水后喷涂上述涂料，在净化室常温干燥2 d，干膜厚度(23±3) μm。

涂层的厚度测量依据GB/T 13452.2-2008；涂层的铅笔硬度依据GB/T 6739-2006；涂层的冲击强度依据GB/T 1732-1993；划格法附着力依据GB 9286-1998；涂层的柔韧性依据GB/T 1731-1993。

X射线衍射(XRD)光谱分析采用DMAX/2400 X射线衍射仪(Rigaku Denki)，以CuK_α为放射源(40 kV，100 mA)；采用环境扫描电镜(ESEM，XL30 FEG)来观察涂层微观形貌，测试试样表面经过喷金处理，测试电压为14 kV。同时采用ESEM所携带的能谱仪(EDS)来分析涂层中元素的种类和含量。

盐雾实验采用FC-90系列盐雾腐蚀实验箱进行，盐雾测试条件依据GB/T 1771-2007标准进行。温度为35 ℃，5% (质量分数) NaCl溶液连续喷雾。划痕试验样板进行500 h盐雾实验，定期观察盐雾实验样板表面状态，如起泡，锈蚀，开裂，剥落等。

测量电化学阻抗谱(EIS)采用三电极系统，工作电极为涂覆有机涂层的钢板，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，金属铂片为对电极，测试面积为12.56 cm^2，腐蚀介质为3.5% (质量分数) NaCl溶液，使用PARSTAT 4000电化学工作站测量，EIS测量之前先测量涂层钢板的自腐蚀电位(OCP)，测量在室温敞开环境下进行，交流激励幅值20 mV，频率测试范围10^{-2}~10^5 Hz。

3 结果与讨论

3.1 涂层的力学性能

从表1可知，Zn含量对涂层的力学性能有一定影响。前4种涂层的力学性能基本一样，后3种涂层的力学性能与锌含量的多少有一定关系。随着Zn含量的增加，涂层的硬度从H降到2B，柔韧性也是随着锌含量的增加从2 mm到5 mm，数值越大，柔韧性越差，这表明涂层的柔韧性变差。所有涂层的冲击强度为50 kg·cm，附着力均为1级，说明涂层具有

表1 不同Zn含量涂层的力学性能

Table 1 Mechanical properties of the different content of Zn coatings

Content / %	Thickness / μm	Hardness	Impact resistance / kg·cm	Adhesion / Grade	Flexibility / mm
0	25	H	50	1	1
25	24	H	50	1	1
50	24	H	50	1	1
75	24	H	50	1	1
90	22	H	50	1	2
95.2	24	HB	50	1	4
96.2	23	2B	50	1	5

良好的耐冲击性和附着力。

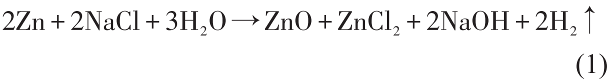
3.2 涂层盐雾实验划痕样板评价

图 1 为涂层划痕样板 500 h 后的照片。可以看出，划痕样板盐雾实验进行了 500 h 后，0%，25%和 50%的涂层锈蚀严重，涂层有开裂现象，75%，90%和 96.2%涂层沿划痕处出现锈蚀，但锈蚀的面积较小，95.2%涂层沿划痕处没有出现锈蚀，所有涂层表面有一定的起泡现象。当 Zn 含量≥90%时，能很清楚的观察到在涂层的表面有白色的腐蚀产物。

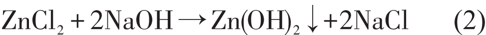
根据 ISO-4628-2003 标准，对涂层划痕样板 500 h 盐雾实验后进行评价，评价的详细结果见表 2。从表 2 可以看出，随着 Zn 含量的增加，涂层的起泡面积先增加后降低。开裂现象随着 Zn 含量的增加而逐渐减弱消失。Zn 含量≤75%的涂层沿划痕两侧有锈蚀扩展，而 Zn 含量高于 75%的涂层没有锈蚀扩展。

图 2 为 Zn 含量为 95.2%的盐雾实验腐蚀产物的 XRD 谱。从图可知，腐蚀产物主要为 ZnO 和 Zn $(OH)_2$，说明在腐蚀介质作用下，Zn 的腐蚀产物主要为 ZnO 和 $Zn(OH)_2$。

反应的方程式可能为：



$$2Zn + 2NaCl + 3H_2O \rightarrow ZnO + ZnCl_2 + 2NaOH + 2H_2\uparrow \quad (1)$$



$$ZnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCl \quad (2)$$

3.3 涂层截面 SEM 和 EDS 分析

为了更深入的了解涂层在经过 500 h 盐雾实验后的情况，对 Zn 含量为 25%、75%、90%和 95.2%的涂层，利用扫描电镜 (SEM) 观察微观形貌和能谱 (EDS) 分析涂层腐蚀后元素种类和相对含量。

图 3 是 4 种不同 Zn 含量涂层盐雾实验 500 h 后截面 SEM 像及 EDS 结果。图 3a 为 Zn 含量为 25%的涂层，锌粉较少，并且基体被腐蚀，在涂层表面和基体表面可以看到明显的锈蚀产物，涂层表面的锈蚀产物既有划痕处锈蚀的蔓延，也有基材本身的锈蚀，基材表面的锈蚀是 Fe 的锈蚀，EDS 分析显示腐蚀基材的腐蚀产物主要是 Fe 的氧化物，涂层与基材界面

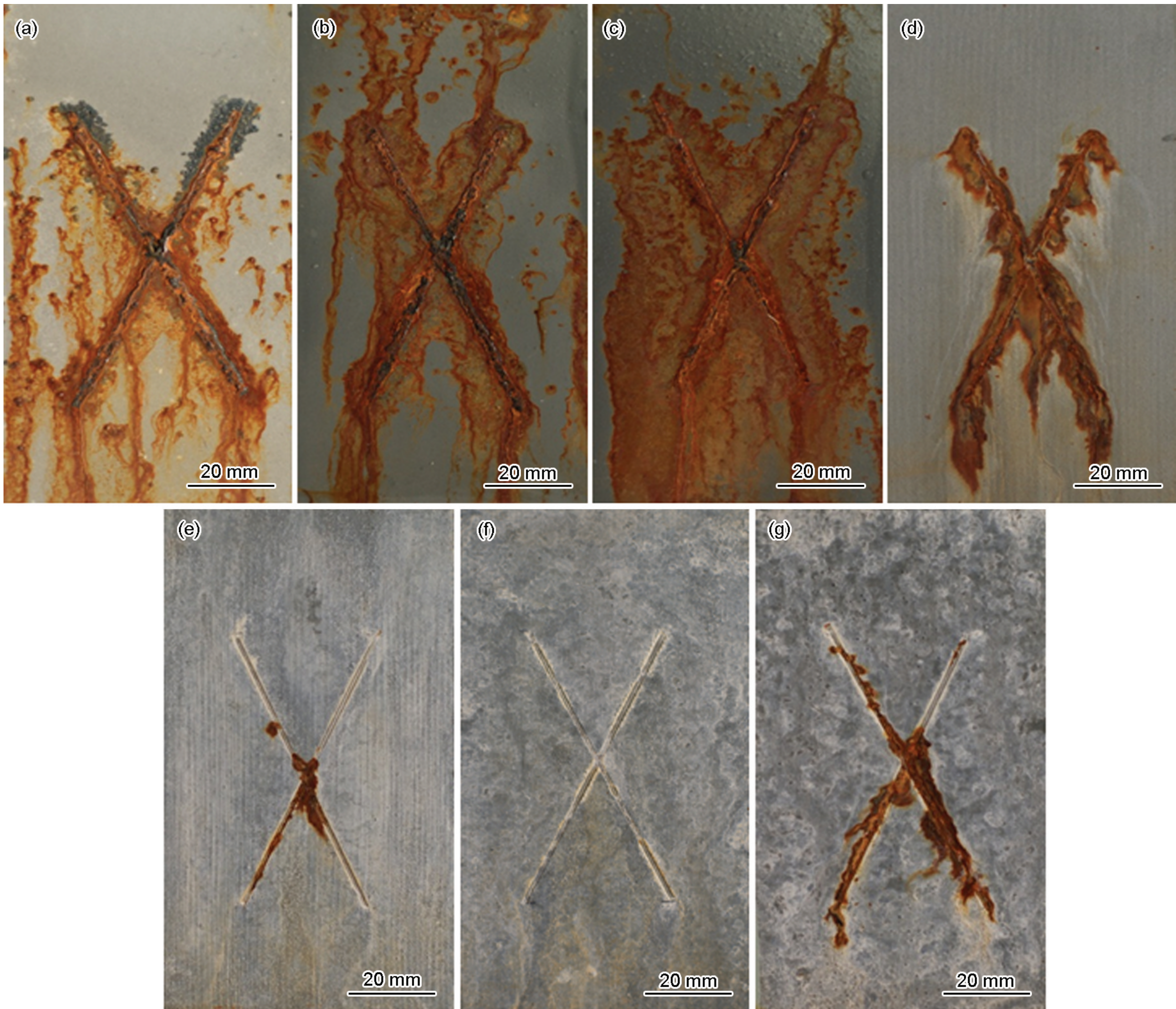


图 1 不同 Zn 含量涂层划痕试板盐雾试验 500 h 后的照片

Fig.1 Photos of the different content of Zn coatings after salt spray scratch tests for 500 h: (a) 0%, (b) 25%, (c) 50%, (d) 75%, (e) 90%, (f) 95.2%, (g) 96.2%

出现了裂痕，经过盐雾实验后涂层的附着力明显下降，25%的涂层树脂含量多，主要以屏蔽保护作用保护基材，但在500 h后，其保护作用已经很小了。图3b为Zn含量75%的涂层，有少量的气孔，基材表面和涂层表面都有一定的Fe的锈蚀产物，涂层表面的锈蚀产物主要是由于划痕处基材的锈蚀，然后蔓延到涂层表面的，并且Zn也有一定的腐蚀。图3c，d为90%和95.2%的涂层，它们的微观形貌是很相似的，两种涂层的气孔都很多，这是由于涂层的Zn含量很高，涂层易形成很多的空隙，腐蚀介质容易进入到涂层，引起锌的腐蚀[13]，从SEM像可以看出，Zn的腐蚀是很严重的，Zn的腐蚀产物包裹在锌的周围，其体积膨胀，这些致密的腐蚀产物填补了涂层本身的空洞，阻碍了腐蚀介质的进入，延缓基材的腐蚀，90%的涂层在盐雾实验500 h后，涂层与基材的粘结有一定的减弱，涂层与基材的界面处有可见的裂痕，95.2%的涂层裂痕很小。通过对Zn表面的腐蚀产物进行分析，腐蚀产物主要的元素为Zn、O、Cl，即为Zn的氧化物，Cl是腐蚀介质中的离子，Cl^-在腐蚀过程中是主要的危害离子。可以看出，Zn含量越高，涂层对基材的保护作用就越强，95.2%的涂层对基材的保护作用最强，效果最好，这与涂层的表面状况观察也是一致的。

表2 盐雾实验后涂层试样评级表

Table 2 Rating of the coatings after the salt spray test

Content %	Blistering	Cracking grade	Flake grade	Corrosion expansion mm
0	2(S1)	5	0	3.2
25	2(S1)	1	0	5.9
50	4(S1)	2	0	5.5
75	5(S1)	0	0	0.7
90	5(S1)	0	0	0
95.2	4(S2)	0	0	0
96.2	4(S2)	0	0	0

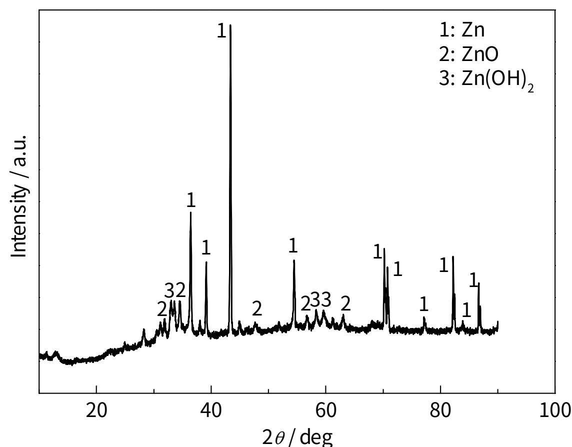


图2 Zn含量为95.2%的盐雾实验腐蚀产物的XRD谱

Fig.2 XRD spectrum of the salt spray test corrosion products

3.4 开路电位测量

图4给出了不同锌含量的冷镀锌涂层在3.5% NaCl溶液中浸泡504 h期间，涂层的腐蚀电位随时间的变化。冷镀锌涂层的开路电位表现了涂层的电化学性质，涂层对基材阴极保护时间的长短可以通过涂层的腐蚀电位低于−800 mV (*vs* SCE) 的时间来衡量，时间越长，涂层对基材的保护越好[14,15]。从图4可以看出，Zn含量为0%，50%的涂层开路电位在浸泡初期从−0.5 V左右下降到−0.65V左右，随后趋于平稳。而Zn含量25%的涂层在浸泡初期开路电位先从−0.5 V上升到−0.45 V，然后又下降。这涂层表面的腐蚀产物观察是一致的，0%和50%锌含量的涂层在浸泡24 h后，涂层表面就出现黄褐色的锈蚀

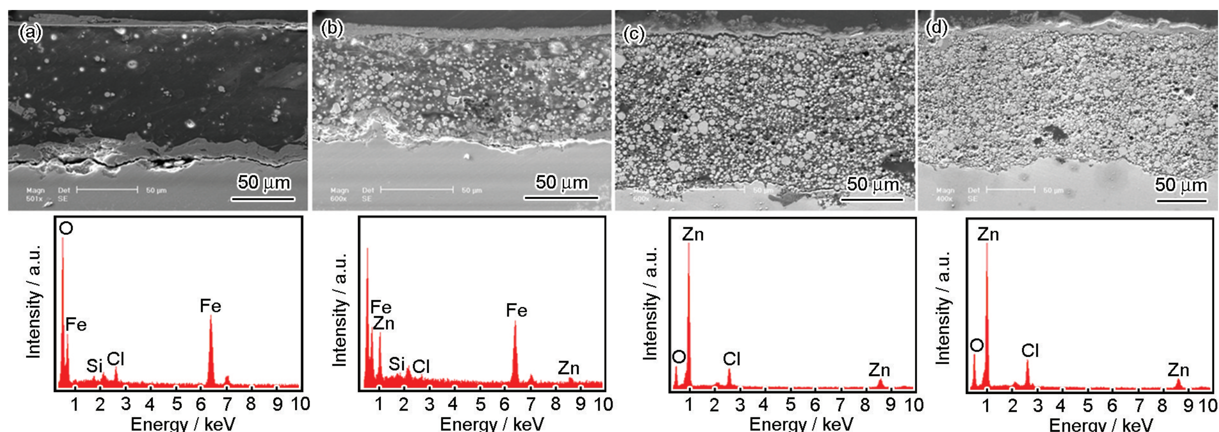


图3 不同Zn含量涂层盐雾实验500 h后SEM像及EDS结果

Fig.3 SEM images and EDS results of different Zn content of the coating after the salt spray test 500 h: (a) 25%, (b) 75%, (c) 90%, (d) 95.2%

XRD 产物，说明腐蚀介质在浸泡初期很快就进入涂层，到达基材表面，引起了基材的腐蚀。

75%，90%，95.2%和 96.2% Zn 含量的涂层开路电位随浸泡时间的变化相似，在浸泡初期，涂层开路电位迅速下降，之后又缓慢上升，75%的涂层开路电位处在阴极保护区域的时间很短，而后 3 种涂层始终处在阴极保护区域。涂层浸泡初期电解质溶液很快就到达基材表面，引起锌的腐蚀反应，腐蚀产物的出现，阻挡了溶液、O 等腐蚀介质的进入，之后开路电位慢慢增加，当阴极反应和阳极反应达到平衡时，开路电位趋于平稳。锌含量越高，涂层对基材的阴极保护作用越强。

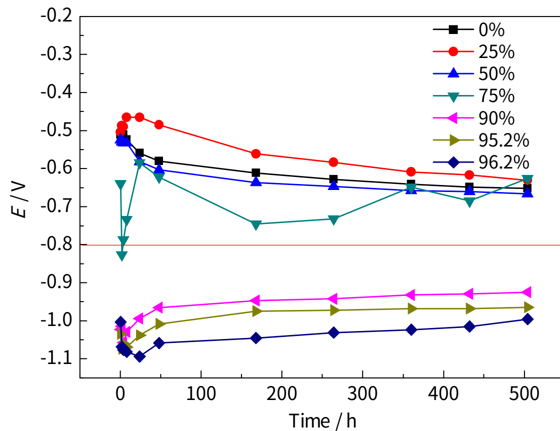


图 4 不同 Zn 含量涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀电位随浸泡时间变化曲线

Fig.4 Corrosion potential curves of different zinc content of the coatings with immersion time in 3.5% NaCl solution

3.5 电化学阻抗谱测量

图 5 是不同 Zn 含量涂层浸泡在 3.5%NaCl 溶液不同时间的 Bode 图。图 5a 和 c 分别为 Zn 含量 0%和 50%的涂层的 Bode 图，其阻抗模值在 10^2~10^5 Ω·cm^2 左右，实验进行 504 h 后，它们的阻抗模值都接近于 10^3 Ω·cm^2。图 5b 为 Zn 含量 25%的涂层 Bode 图，其阻抗模值在 10^3~10^6 Ω·cm^2 左右，504h 后，涂层的阻抗模值为 10^3 Ω·cm^2。图 5d 为 Zn 含量 75%的涂层 Bode 图，其阻抗模值在 10^4~10^8 Ω·cm^2，504 h 后涂层

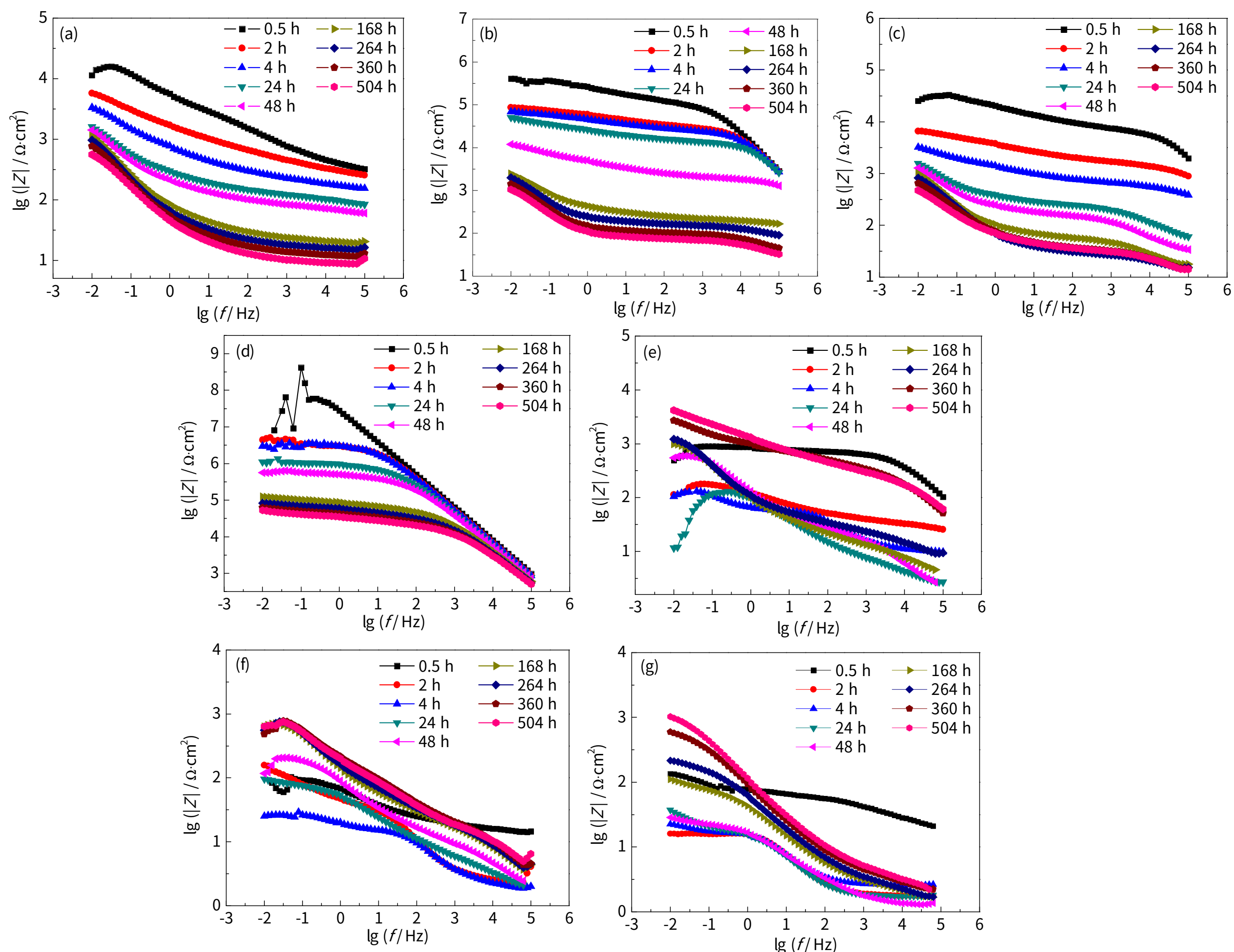


图 5 不同 Zn 含量涂层在 3.5%NaCl 溶液中不同浸泡时间的 Bode 图

Fig.5 Bode plots of different zinc content of the coating different in 3.5%NaCl solution: (a) 0%, (b) 25%, (c) 50%, (d) 75%, (e) 90%, (f) 95.2%, (g) 96.2%

的阻抗模值在10^5 Ω·cm²左右。可以看出，前4种涂层的阻抗模值随着浸泡时间的延长而不断的降低，这是因为其Zn含量较低，树脂含量较多，能够在基材表面形成一层连续的膜，对腐蚀介质起着屏蔽阻挡的作用，但是涂层的耐腐蚀性能随着时间的延长而不断劣化，阻抗模值不断减小。在0%，25%，50%和75%的涂层中，75%的涂层屏蔽保护性能最好。

对于Zn含量90%、95.2%和96.2%涂层的Bode图，可以看出，3种涂层的阻抗模值变化趋势相似。在浸泡初期，阻抗模值先降低后增加。90%的涂层在48 h后开始增加，当实验进行到504 h，90%的涂层阻抗模值增加到10^3~10^4 Ω·cm²左右。95.2%的涂层在24 h后开始增加，504 h后95.2%的涂层阻抗模值增加到10^3 Ω·cm²。96.2%的涂层在4 h后就开始增加，504 h后阻抗模值增加到10^3 Ω·cm²。

90%，95.2%和96.2%涂层的Zn含量高，树脂含量少，因而成膜物质比较少，只有少量的树脂包裹在锌颗粒表面，在锌粉间起粘结作用，当涂层浸泡在3.5%NaCl溶液中时，电解质溶液很容易渗透到涂层内，到达涂层与基材界面，引起锌的腐蚀反应，这可能是刚开始涂层阻抗模值降低的原因，而随后有腐蚀产物生成，填堵了涂层的空隙，阻挡了腐蚀介质的进入，随后阻抗模值增加[16]。说明此3种涂层对基材的作用机理和前几种涂层的作用机理是不一样的。0%，25%，50%和75%的涂层主要是以屏蔽保护作用对基材进行保护，而Zn含量为90%，95.2%和96.2%的涂层刚开始是锌的腐蚀反应，即阴极保护作用对基材进行保护，而后腐蚀产物的生成对腐蚀介质起着阻挡的作用，后期是以屏蔽阻挡作用对基材进行保护。

4 结论

(1) Zn含量95.2%的冷镀锌涂层耐盐雾性能最佳，XRD结果显示，涂层中Zn的腐蚀产物主要为ZnO和$Zn(OH)_2$。

(2) 从EIS结果来看，当锌粉含量小于75%时，涂层阻抗值随着时间的延长而减小，当锌粉含量大于75%时，涂层阻抗值先减小后增大；Zn含量高于75%的涂层，Zn优先被腐蚀，起到阴极保护作用，从而保护了基体，延长基体的使用寿命。

参考文献

[1] EI-Mahdy G A. Advanced laboratory study on the atmospheric corrosion of zinc under thin electrolyte layers [J]. Corrosion, 2003, 59 (6): 505

[2] Azmat N S, Ralston K D, Muddle B C, et al. Corrosion of Zn under fine size aerosols and droplets using inkjet printer deposition and optical profilometry quantification [J]. Corros. Sci., 2011, 53(11): 1604

[3] Thomas S, Birbilis N, Venkatraman M S, et al. Corrosion of zinc as a function of pH [J]. Corrosion, 2012, 68(1): 015009-1

[4] Hare C H. Tri-pigment zinc primer systems [J]. Paint Coat., 1982, 72(4): 48

[5] Phifer E, Peart J. Organic vs. inorganic zinc-rich in the field [J]. J. Prot. Coat. Linings, 1992, 9(2): 46

[6] 陈军君, 胡加瑞, 谢亿等. 架空输电线路金具腐蚀分析及防护对策 [J]. 电力建设, 2013, 34(8): 95

[7] 宋卓, 郭军科, 郭锦龙. 环境对电网材料的腐蚀影响分析及评价 [J]. 山西电力, 2008, 149(5): 7

[8] 陈彤, 谈天, 洪毅成等. 输电网镀锌金属部件的腐蚀与防护[J]. 中国电力, 2013, 46(11): 1

[9] 原徐杰, 张俊喜, 张世明等. 镀锌层破损输电杆塔用镀锌钢在干湿交替作用下的腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(5): 395

[10] 赵书彦, 尹桂来, 刘福春等. 模拟酸雨环境下电力金属防腐蚀涂层的防护性能研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(2): 159

[11] 吴锁贞. 有机硅防腐蚀涂料及其在变电站钢结构上的应用研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2007

[12] 左俊利. 纳米SiO_2改性有机防腐涂料用于锈蚀铁塔的研究 [D]. 保定: 华北电力大学, 2006

[13] Shreepathi S, Bajaj P, Mallik B P. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55(18): 5129

[14] Marchebois H, Savall C, Bernard J, et al. Electrochemical behavior of zinc-rich powder coatings in artificial sea water [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(17): 2945

[15] Meroufel A, Touzain S. EIS characterisation of new zinc-rich powder coatings [J]. Prog. Org. Coat., 2007, 59(3): 197

[16] Liu B, Li Y, Lin H, et al. Effect of PVC on the diffusion behaviour of water through alkyd coatings [J]. Corros. Sci., 2002, 44(12): 2657